

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-139378

(P2001-139378A)

(43) 公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード<sup>\*</sup> (参考)

C 0 4 B 35/581

C 0 4 B 35/58

1 0 4 U 4 G 0 0 1

35/64

35/64

B

C

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平11-317803

(22) 出願日

平成11年11月9日 (1999.11.9)

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 小高 文雄

埼玉県新座市栗原6-7-10

(72) 発明者 高橋 佳智

神奈川県藤沢市円行1873-2

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

Fターム (参考) 4G001 BA09 BA36 BB09 BB36 BC13

BC51 BC52 BC54 BC62 BD03

BD14 BD38

(54) 【発明の名称】 窒化アルミニウム焼結体

(57) 【要約】

【課題】 色調ムラや反り等がなく、熱伝導率に極めて優れ、半導体製造装置用部品、電子情報機器用部品、真空装置等の構造用部品として好適な窒化アルミニウム焼結体を提供すること。

【解決手段】 窒化アルミニウム粉末と焼結助剤とを少なくとも含有する混合物の成形体を、窒化アルミニウム粉末中に埋没させた状態で焼結してなることを特徴とする窒化アルミニウム焼結体である。窒素雰囲気下、1700℃以上で焼結する態様、混合物における焼結助剤の含有量が1～5重量%である態様、熱伝導率が180W/m・°K以上である態様、等が好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 窒化アルミニウム粉末と焼結助剤とを少なくとも含有する混合物の成形体を、窒化アルミニウム粉末中に埋没させた状態で焼結してなることを特徴とする窒化アルミニウム焼結体。

【請求項 2】 窒素雰囲気下、1700℃以上で焼結する請求項 1 に記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項 3】 混合物における焼結助剤の含有量が 1～5 重量%である請求項 1 又は 2 に記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項 4】 熱伝導率が  $180 \text{ W/m} \cdot ^\circ \text{K}$  以上である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の窒化アルミニウム焼結体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、色調ムラや反り等がなく、熱伝導率に極めて優れ、半導体製造装置用部品、電子情報機器用部品、真空装置等の構造用部品として特に好適な窒化アルミニウム焼結体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、窒化アルミニウム焼結体は、一般に、窒化アルミニウムに対して焼結助剤としてイットリア、カルシア等を 1～15 重量%配合し、これをプレス成形後にカーボン坩堝内で加熱処理することにより製造されていた。しかしながら、この場合、窒化アルミニウム焼結体に、反りや、カーボンの影響により色調ムラ（不均一組織）が生じるという問題がある。そこで、前記カーボン坩堝の表面を窒化ホウ素でコーティングすることも行われているが、この場合、前記色調ムラはある程度解消することができるものの、前記反りの発生は依然として解消することができないという問題がある。前記色調ムラや前記反り等がない高品質な窒化ケイ素焼結体が、各種分野において望まれている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、色調ムラや反り等がなく、熱伝導率に極めて優れ、半導体製造装置用部品、電子情報機器用部品、真空装置等の構造用部品として特に好適な窒化アルミニウム焼結体を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> 窒化アルミニウム粉末と焼結助剤とを少なくとも含有する混合物の成形体を、窒化アルミニウム粉末中に埋没させた状態で焼結してなることを特徴とする窒化アルミニウム焼結体である。

<2> 窒素雰囲気下、1700℃以上で焼結する前記<1>に記載の窒化アルミニウム焼結体である。

<3> 混合物における焼結助剤の含有量が 1～5 重量%である前記<1>又は<2>に記載の窒化アルミニウム焼結体である。

<4> 熱伝導率が  $180 \text{ K/m} \cdot ^\circ \text{K}$  以上である前記<1>から<3>のいずれかに記載の窒化アルミニウム焼結体である。

## 【0005】

【発明の実施の形態】 本発明の窒化アルミニウム焼結体は、窒化アルミニウム粉末と焼結助剤とを少なくとも含有する混合物の成形体を、窒化アルミニウム粉末中に埋没させた状態で焼結してなる。

## 【0006】 窒化アルミニウム粉末

前記窒化アルミニウム粉末としては、特に制限はなく、市販品であってもよいし、公知の製法に従って適宜製造したものであってもよい。本発明においては、これらの中でも市販品を好適に使用することができる。なお、前記公知の製法としては、例えば、粉末アルミニウムを窒素中で加熱する方法、炭化アルミニウムを窒素中で加熱する方法、酸化アルミニウムと炭素との混合物を電気炉を用いて窒素中で加熱する方法、などが挙げられる。

【0007】 前記窒化アルミニウム粉末の平均粒径としては、中位径として小粒径であるのが好ましく、具体的には、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$  が好ましく、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$  がより好ましい。前記平均粒径が、 $0.01 \mu\text{m}$  未満であると、計量、混合等の処理の際に取扱いが困難となることがあり、 $10 \mu\text{m}$  を超えると、比表面積（隣接する窒化アルミニウム粉末等同士が接触する面積）が小さくなるため、高密度の窒化アルミニウム焼結体を得ることが困難となることがある。

【0008】 前記窒化アルミニウム粉末の粒度分布としては、特に制限はないが、窒化アルミニウム焼結体の製造時において、原料となる粉体（窒化アルミニウム粉末等）の充填密度を向上させ、窒化アルミニウムの反応性を向上させる観点からは、2つ以上の極大値を有する分布となるのが好ましい。

【0009】 以上より、前記窒化アルミニウム粉末としては、その平均粒径が  $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$  程度であり、その比表面積が  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であるものが特に好適である。

## 【0010】 焼結助剤

前記焼結助剤としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、イットリア、カルシアなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、熱伝導率に優れた窒化アルミニウム焼結体を得ることが可能な点でイットリアが好ましい。

【0011】 前記焼結助剤の添加量としては、該焼結助剤の種類によっても異なるため、一概に規定することはできないが、通常、前記窒化アルミニウム粉末に対し、1～5 重量%が好ましく、2～4 重量%がより好まし

い。前記添加量が、1重量%未満であると、得られる窒化アルミニウム焼結体を高熱伝導率にすることができず、5重量%を超えると、焼結助剤中の不純物の濃度が相対的に増加して高密度化が阻害されることがある。

【0012】前記混合物は、前記窒化アルミニウム粉末と前記焼結助剤とを少なくとも含み、本発明の効果を害しない範囲において、目的に応じて適宜選択したその他の成分を含んでいてもよい。

【0013】前記混合物を調製する際、溶媒を好適に使用することができる。該溶媒に、前記窒化アルミニウム粉末と前記焼結助剤とを溶解乃至分散させて均一に混合することにより、該混合物を好適に調製することができる。該溶媒としては、特に制限はなく、例えば、エタノール等のアルコール系溶媒などが挙げられ、前記焼結助剤との組合せにおいて、好適な溶媒を適宜選択することができる。

【0014】前記混合物の混合は、公知の混合手段、例えば、ミキサー、遊星ボールミル等を用いて行うことができる。これらの中でも、高純度の窒化アルミニウム粉末を得る観点からは、金属ができるだけ含有されていない合成樹脂等で形成された攪拌翼、ボール等を備えるものが好ましい。前記混合の時間としては、10～30時間が好ましく、16～24時間がより好ましい。前記混合の後、用いた溶媒の物性に応じて適当な温度（例えば、溶媒として、エタノールを用いた場合には、50～60℃）で溶媒を除去し、調製した混合物を蒸発・乾燥させた後、必要に応じて篩にかける。前記乾燥には、スプレードライヤーなどの造粒装置を用いてもよい。

【0015】以上により、前記混合物（窒化アルミニウム粉末含有混合物）が得られる。得られた混合物（窒化アルミニウム粉末含有混合物）は、前記焼結に先立ち、30 所望の形状に成形される。

【0016】前記成形は、公知の方法に従って行うことができ、例えば、プレスモールド等を使用したプレス成形などが好適に挙げられる。前記成形をプレス成形で行う場合、プレスの圧力としては、20～50MPaが好ましい。前記プレスの圧力が、20MPa未満であると成形できないことがあり、50MPaを超えるとスプリングバックのため破損することがある。

【0017】前記成形の際に用いる型としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、40 黒鉛製の成形型が好ましい。前記黒鉛製の成形型の中でも、高純度の窒化アルミニウム焼結体を得られる点で、高純度の黒鉛製の成形型が好ましい。前記成形は、公知の加熱炉、反応装置等を使用して行うことができるが、該加熱炉、反応装置等における断熱材等も同様に、高純度の窒化アルミニウム焼結体を得られる点で、高純度処理されたものが好ましい。

【0018】前記焼結は、以上のようにして得られた混合物（窒化アルミニウム粉末含有混合物）の成形体

（「仮成形体」と称することがある）を、窒化アルミニウム粉末中に埋没させた状態で、加熱処理することにより行うことができる。

【0019】前記混合物の成形体を埋没させるために使用する窒化アルミニウム粉末（以下「成形体埋没用粉末」と称することがある）としては、上述のものが挙げられ、該成形体に使用したものと同一窒化アルミニウム粉末を使用するのが好ましい。前記成形体埋没用粉末の使用量としては、前記成形体の表面を完全に覆うことができる量であればよく、成形体の大きさ、形状等に応じて適宜選択することができる。前記成形体埋没用粉末の粒子径、粒度分布等は目的に応じて適宜選択することができる。

【0020】前記加熱処理の条件としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1700～1900℃が好ましく、具体的には、1500℃から最高温度である1700～1900℃まで2～4時間程度かけて昇温し、更にその温度で1～3時間程度保持するのが好ましい。

【0021】前記焼結は、常圧焼結であってもよいし、ホットプレスであってもよいが、本発明においては、常圧焼結が好ましい。前記焼結に先立って、焼結雰囲気为非酸化性雰囲気とするために不活性ガスを導入するのが好ましい。前記不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等が挙げられるが、窒化物を得る焼結反応であるので窒素を用いるのが好ましい。前記不活性ガスとしては、高純度の窒化アルミニウム焼結体を得る点から、不純物元素の総含有量が、低いものが好ましく、具体的には、30ppm以下が好ましく、20ppm以下がより好ましい。前記焼結は、公知の反応炉、反応装置等を使用して行うことができる。

【0022】以上により得られた窒化アルミニウム焼結体の密度としては、アルキメデス法により測定した値で、2.8g/cm<sup>3</sup>以上が好ましく、3.0g/cm<sup>3</sup>以上がより好ましい。前記密度が、2.8g/cm<sup>3</sup>未満の場合には、熱伝導率が低下し、曲げ強度・破壊強度等の機械的強度が低下し、繰り返し使用した際に、変形や、クラック（ひび割れ）等の破損を招くことがあり、また、耐熱性、耐酸化性、耐薬品性も低下し、腐食し易いことがある。

【0023】前記窒化アルミニウム焼結体において、周期律表における1族から16族元素に属し、かつ原子番号3以上であり、原子番号6～8及び同14を除く元素（以下「不純物元素」と称することがある）の総含有量としては、特に制限はないが、30ppm以下が好ましく、20ppm以下がより好ましい。前記不純物元素の総含有量が、30ppmを超えると、测温ウエハ、ウエハ加熱用ヒータ等の用途には適さないことがある。

【0024】なお、前記不純物元素の総含有量は、前記窒化アルミニウム焼結体を強酸によって全量分解して得

られた溶液をICP-MSで分析した値であり、前記周期表は、1989年IUPACの無機化学命名法改訂版の周期表を意味する。

【0025】前記窒化アルミニウム焼結体の曲げ強度としては、室温において490～637MPa（50～65kgf/mm<sup>2</sup>）であるのが好ましい。前記窒化アルミニウム焼結体の耐熱衝撃性としては、300～700ΔTK程度が好ましい。

【0026】本発明の窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率は、180W/m・°K以上であり、通常の窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率が80～170W/m・°K程度であるので、通常の窒化アルミニウムよりも高く、熱伝導率に極めて優れている。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

（実施例1）窒化アルミニウム粉末（トクヤマ社製、Fタイプ、平均粒径：1.8μm）の97gと、焼結助剤としてイットリア（関東化学（株）製、試薬グレード）3gとをエタノール100g中に分散させ、遊星ボールミルで16時間混合した。スプレードライヤーを用いて乾燥し、造粒して混合物を調製した。その後、黒鉛型モールド（プレスモールド、内径φ70mm）に前記混合物100gを入れ、34kg/cm<sup>2</sup>の圧力にてプレス成形して成形体を得た。得られた成形体を、カーボン坩堝内に薄く敷いた窒化アルミニウム粉末上に置き、窒化アルミニウム粉末で覆われていない、該成形体における表面を、更に窒化アルミニウム粉末を用いて覆い、この成形体を該窒化アルミニウム粉末で埋没させた。そして、この状態で前記成形体に対し、0.05MPaの窒素雰囲気下、100℃/時間の速度で1850℃まで昇温させ、3時間保持し、焼結を行った。その後、焼結体を自然冷却させた。

【0028】得られた窒化アルミニウム焼結体について、反りの有無及び色調を目視にて観察し、熱伝導率及び曲げ強度を以下のようにして評価した。結果を表1に示した。なお、表1において「熱伝導度」の欄は、熱伝\*

\* 導率（W/m・°K）の数値を表し、「曲げ強度」の欄は、曲げ強度（MPa）の数値を表す。

－熱伝導率－

レーザーフラッシュ法にて熱拡散率及び比熱を測定し、アルキメデス法により密度を測定し、下記式から熱伝導率を算出した。

熱伝導率＝熱拡散率×比熱×密度

－曲げ強度－

5×5×60mmに切出し、鏡面仕上加工後、インストロンにてスパン40、クロスヘッドスピード2mm/分の3点曲げ方法で測定した。

【0029】（実施例2）実施例1において、前記混合物の成形の際に、該混合物にポリビニルアルコール1gを配合した以外は、実施例1と同様にして窒化アルミニウム焼結体を得た。この窒化アルミニウム焼結体について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示した。

【0030】（比較例1）実施例1において、成形体の焼結の際、該成形体を窒化アルミニウム粉末中に埋没させなかった以外は、実施例1と同様にして窒化アルミニウム焼結体を得た。得られた窒化アルミニウム焼結体について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示した。

【0031】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1
反りの有無	無	無	有
色調	白色透明	白色透明	白濁
熱伝導度	215	185	185
曲げ強度	543	505	411

【0032】

【発明の効果】本発明によると、前記従来における諸問題を解決することができ、色調ムラや反り等がなく、熱伝導率に極めて優れ、半導体製造装置用部品、電子情報機器用部品、真空装置等の構造用部品として特に好適な窒化アルミニウム焼結体を提供することができる。